

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-337408

(43)Date of publication of application : 06.12.1994

(51)Int.Cl.

G02F 1/1333
// C08G 59/42

(21)Application number : 05-128863

(71)Applicant : NITTO DENKO CORP

(22)Date of filing : 31.05.1993

(72)Inventor : AOKI YUTAKA
YAMAGUCHI YOSHIO
SHIMADA KATSUMI

(54) TRANSPARENT RESIN SUBSTRATE FOR LIQUID CRYSTAL DISPLAY ELEMENT

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a highly productive, lightweight and heat resistant resin substrate by constituting it of a curing body obtained by curing an epoxy resin composition containing epoxy resin, an acid anhydride type curing agent, alcohol and curing catalyst.

CONSTITUTION: A transparent resin substrate for this liquid crystal element is obtained by curing an epoxy resin composition containing epoxy resin, an acid anhydride type curing agent, alcohol and curing catalyst. Here, alicyclic epoxy resin or multifunctional epoxy resin is preferable as the epoxy resin, and the resin having epoxy equivalency of 100-1000 and a softening point equal to or lower than 120° C is used. Colorless or light yellow acid anhydride such as hexahydro phthalic anhydride is preferable as the acid anhydride type curing agent, and it is blended within a range of 0.5-1.3 equivalency to 1 equivalency of the epoxy resin. Polyhydric alcohol, for example, glycerin is preferable as the alcohol, and tertiary amine, fourth-class ammonium salt, an imidazole compound, a boron compound and the like are cited as the curing catalyst.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 11.11.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3153046

[Date of registration] 26.01.2001

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

THIS PAGE BLANK (USPTO)

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.**** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The transparence resin substrate for liquid crystal display components which consists of a hardening object which hardens the epoxy resin constituent containing the following (A) - (D) component, and is acquired.

(A) Epoxy resin.

(B) Acid-anhydride system curing agent.

(C) Alcohol.

(D) Curing catalyst.

[Claim 2] The transparence resin substrate for liquid crystal display components according to claim 1 whose alcohol is polyhydric alcohol.

[Claim 3] The transparence resin substrate for liquid crystal display components according to claim 1 whose alcohol is a glycerol.

[Claim 4] claim 1 chosen from cycloaliphatic epoxy resin and triglycidyl isocyanurate as an epoxy resin using a kind at least - claim 3 -- the transparence resin substrate for liquid crystal display components of any or a publication.

[Claim 5] The transparence resin substrate for liquid crystal display components whose glass transition point Tg is 150 degrees C or more and whose light transmittance is 80% or more.

[Translation done.]

THIS PAGE BLANK (USPTO)

*** NOTICES ***

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.**** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to the transparence resin substrate for liquid crystal display components which elevated-temperature fast hardening is possible, namely, hardens the epoxy resin constituent with which elevated-temperature hardening gives the achievement possibility of and a transparence hardened material for a short time, and is obtained.

[0002]

[Description of the Prior Art] Since thermal resistance, chemical resistance, surface hardness, the optical isotropy, low absorptivity, etc. are required of the transparence substrate for liquid crystal display components, the glass substrate is used conventionally. However, glass tends to break and has the fault of being heavy. In order to improve this fault, the lightweight transparence resin substrate is proposed with the thin shape, but even if it uses the conventional transparence resin substrate, it has the fault of being intolerable, in the heat ambient atmosphere in the ITO electrode layer vacuum evaporatio~~no~~ in a liquid crystal display component production process. Therefore, the transparence resin substrate which is excellent in thermal resistance is demanded strongly.

[0003] The transparence resin substrate is proposed by JP,63-144041,A, JP,2-169620,A, and JP,3-161716,A.

[0004] However, such an epoxy resin substrate has the reinforcement of hardening resin weak [the point of thermal resistance], even if improved. Therefore, in order to obtain sufficient mechanical strength, the thickness of an epoxy resin substrate is required 0.5mm or more, and is not desirable for thin-shape-izing of a liquid crystal display component; and lightweight-izing. Moreover, it also has the fault of being easy to produce yellowing by heat.

[0005] Furthermore, it is CO₂ when elevated-temperature hardening (about 130 degrees C or more) of the epoxy resin is carried out using an acid-anhydride system curing agent. It has the fault that generate and the appearance and physical properties of the resin substrate for liquid crystal display components which are acquired fall remarkably.

[0006] Therefore, in order to obtain the transparent and colorless resin substrate for liquid crystal display components using an acid-anhydride system curing agent, it is necessary to harden at low temperature comparatively, and long duration is required. Therefore, when manufacturing a product using the resin substrate for liquid crystal display components, there is a problem that productivity is low.

[0007] Then, it is CO₂ even if it carries out elevated-temperature hardening using an acid-anhydride system curing agent. To obtain the resin substrate for liquid crystal display components for a short time is desired without generating.

[0008] This invention was made in view of such a situation, it is a sex from Takao, and is lightweight and sets offer of the transparence resin substrate for liquid crystal display components with thermal resistance as that purpose.

[0009]

[Means for Solving the Problem] In order to attain the above-mentioned purpose, the

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(D) Curing catalyst.

[0013]

$$\text{C}_6\text{H}_4\text{O} - \text{CH}_2 - \text{O} - \text{C}(=\text{O}) - \text{C}_6\text{H}_4\text{O}$$
$$\text{O} \begin{array}{c} \diagup \diagdown \\ \text{C} \\ \diagdown \diagup \end{array} \text{C}_6\text{H}_4\text{---CH}_2\text{---O---C(=O)---(CH}_2\text{)}_3\text{---C(=O)---O---CH}_2\text{---C}_6\text{H}_4\text{---O} \begin{array}{c} \diagup \diagdown \\ \text{C} \\ \diagdown \diagup \end{array} \text{O}$$
O=C1C=CC(=O)C1C2=CC=CC=C2CC12C(=O)OC1C(C)C2=O
$$R - \left(\text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{O} \text{---} \right)_n \text{H}$$

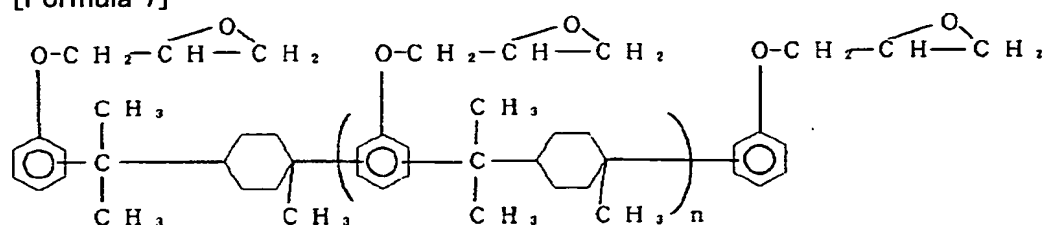
Rはアルキル基またはトリメチロール
プロパン残基。
nは1~20の整数。

$$\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\underset{|}{\text{C}}}-\text{CH}_2-\left(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\underset{|}{\text{C}}}\right)_n-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\underset{|}{\text{C}}}-\text{CH}_2-$$

2006/04/19

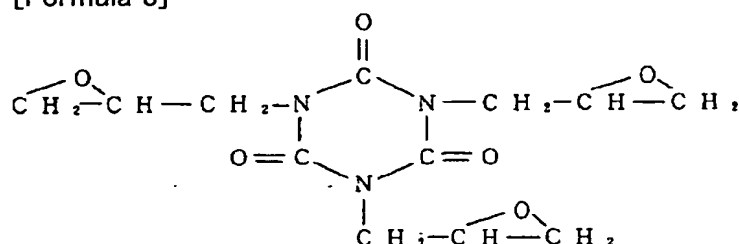
THIS PAGE BLANK (USPTO)

[Formula 7]



n は 0 ~ 5 の整数。

[Formula 8]



[0014] (B) As a curing agent of the acid-anhydride system of a component, the acid anhydride of colorlessness, such as hexahydro phthalic anhydride, tetrahydro phthalic anhydride, methyl hexahydro phthalic anhydride, and methyl cyclohexene-dicarboxylic anhydride, thru/or light yellow is mentioned preferably. As others, phthalic anhydride, 3 and 6 and methylene tetrahydro phthalic anhydride, a succinic anhydride, a maleic anhydride, etc. are mentioned. As for the loadings of an acid-anhydride system curing agent, it is desirable to set it as the range of 0.5-1.3Eq to 1Eq of the above-mentioned epoxy resin.

[0015] As alcohol of the above-mentioned (C) component, the polyhydric alcohol more than monovalence or bivalence is especially sufficient, and it does not limit. For example, as monohydric alcohol, as dihydric alcohol, such as methyl alcohol, ethyl alcohol, propyl alcohol, butyl alcohol, a phenol, benzyl alcohol, and allyl alcohol, ethylene glycol, triethylene glycol, propylene glycol, dipropylene glycol, a hydroquinone, a catechol, resorcinol, etc. are mentioned, and a glycerol, pyrogallol, pentitol, hexitol, etc. are mentioned as polyhydric alcohol more than trivalence. Especially, polyhydric alcohol, for example, a glycerol, is desirable.

[0016] 32-200 are suitable for the range of the molecular weight of the above-mentioned alcohol. Moreover, the addition of alcohol has 0.1 - 10 desirable % of the weight to the total amount of an epoxy resin, an acid-anhydride system curing agent, and a curing catalyst, and its 0.5 - 5 % of the weight is especially desirable.

[0017] (D) As a curing catalyst of a component, the third class amine, quarternary ammonium salt, an imidazole compound, a boron compound, the Lynn system compound, etc. are mentioned.

[0018] Specifically as the third class amine, triethanolamine, tetramethyl hexa diamine, triethylenediamine, dimethylaniline, dimethylamino ethanol, diethylamino ethanol, 2 and 4, 6-tris (dimethyl aminomethyl) phenol, N and N, - dimethyl piperazine, a pyridine, picoline, 1, 8-diazabicyclo (5, 4, 0) undecene -7, benzyl dimethylamine, 2-(dimethylamino) methyl phenol, etc. are mentioned.

[0019] As quarternary ammonium salt, dodecyl trimethylammonium chloride, cetyl trimethylammonium chloride, benzyl dimethyl tetradecyl ammonium chloride, stearyl trimethylammonium chloride, etc. are mentioned.

[0020] As an imidazole compound, 2-methylimidazole, 2-undecylimidazole, 2-ethyl-4-methylimidazole, 2-ethyl imidazo-RU, 1-benzyl-2-methylimidazole, 1-cyanoethyl-2-undecylimidazole, etc. are mentioned.

[0021] As a boron compound, tetraphenylboron salts, for example, triethyleneamine tetraphenyl borate, N-methyl morpholine tetraphenyl borate, etc. are mentioned.

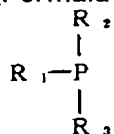
[0022] As a Lynn system compound, alkylphosphine, phosphine oxide, and phosphonium salt are

THIS PAGE BLANK (USPTO)

mentioned.

[0023] It is shown by the general formula [-izing 9] as alkylphosphine.

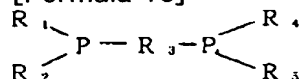
[Formula 9]



(但し、式中 R_1 、 R_2 および R_3 はそれぞれ独立に炭素数 1 ～ 16 の 1 価の炭化水素基を表す。)

Specifically, a triethyl phosphine, a tree n-propyl phosphine, tri-n-butyl phosphine, a tree n-hexyl phosphine, a tree n-octyl phosphine, tri-cyclohexyl phosphine, tribenzylphosphine, triphenyl phosphine, a tree p-tolyl phosphine, etc. are mentioned. Or it is shown by the general formula [-izing 10].

[Formula 10]

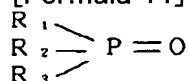


(但し、式中 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 および R_5 はそれぞれ独立に炭素数 1 ～ 16 の 1 価の炭化水素基を表す。)

Specifically, hydroxyalkyl phosphines, such as bis-diphenyl phosphino ethane, bis-diphenyl phosphino butane, or a tris (3-hydroxypropyl) phosphine, etc. are mentioned.

[0024] It is shown by the general formula [-izing 11] as phosphine oxide.

[Formula 11]

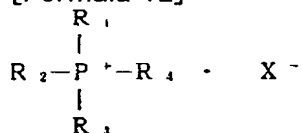


(但し、式中 R_1 、 R_2 および R_3 はそれぞれ独立に炭素数 1 ～ 16 の 1 価の炭化水素基を表す。)

Specifically, hydroxyalkyl phosphine oxide, such as triethyl phosphine oxide, tree n-propyl phosphine oxide, tri-n-butyl phosphine oxide, tree n-hexyl phosphine oxide, tree n-octyl phosphine oxide, triphenyl phosphine oxide, or tris (3-hydroxypropyl) phosphine oxide, etc. is mentioned.

[0025] It is shown by the general formula [-izing 12] as phosphonium salt.

[Formula 12]



(但し、式中 R_1 、 R_2 、 R_3 および R_4 は、それぞれ独立に炭素数 1 ～ 16 の 1 価の炭化水素基を、 X はハロゲン原子、ジアルキルホスホロジチオエート、サルフェートまたはボレートを表す。)

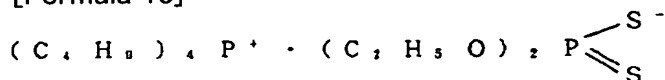
Specifically A tetraethyl ethyl phosphonium star's picture, triethyl benzyl phosphonium chloride, A tetra--n-butyl phosphonium star's picture, tetra--n-butyl phosphonium chloride, Tetra--n-butyl phospho NIUMUYO-Dido, tree n-butyl methyl phospho NIUMUYO-Dido, A tree n-butyl octyl phosphonium star's picture, a tree n-butyl hexadecyl phosphonium star's picture, A tree n-butyl allyl compound phosphonium star's picture, tree n-butyl benzyl phosphonium chloride, Tetraphenyl phosphonium bromide, tetra--n-butyl phosphonium - o and o-diethyl phosphorodithioate, A tree n-octyl ethyl phosphonium star's picture, tetrakis (hydroxymethyl) phosphonium sulfate, An ethyltriphenylphosphonium star's picture, tetra-phenyl phosphonium tetraphenylborate, or triphenyl phosphonium triphenyl borate is mentioned.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

[0026] As other Lynn system curing catalysts, a bis-diphenyl phosphino ferrocene and tri-n-butyl phosphine sulfide are mentioned.

[0027] As a Lynn system curing catalyst, preferably, the above-mentioned phosphonium salt is good and it is tetra--n-butyl phosphonium especially. --o and o-diethyl phosphorodithioate [--izing 13] is desirable.

[Formula 13]



[0028] Moreover, to the acid-anhydride system curing agent 100 weight section, 0.2 -- 10 weight section is desirable still more desirable, and the loadings of the above-mentioned curing catalyst are 0.5 -- 4 weight section.

[0029] In addition, generally, although the epoxy resin constituent used for this invention is produced by coincidence combination by the conventional method in (A) -- (D) component, it can blend an additive suitably in the range which does not spoil transparency, such as a color, denaturant, an antitarnish agent, an antioxidant, a release agent, and a reactant thru/or nonresponsive diluent, if needed other than the above (A) -- (D) component.

[0030] The epoxy resin constituent containing the -- (D) component (above-mentioned [A]) is hardened, and the well-known shaping approach, such as casting, transfer molding, flow casting, injection molding, roll coating, casting, and reaction injection molding (RIM), is mentioned as an approach of using as a substrate.

[0031] Moreover, since thermal resistance is required for the transparence resin substrate for liquid crystal displays, 150 degree C of Tg(s) can obtain it by choosing the class of said epoxy resin, alcohol, an acid-anhydride system curing agent, and curing catalyst as arbitration, and hardening this as a constituent so that it may become 180 degrees C or more preferably. By this system, since it has sufficient reinforcement, the thickness of a substrate becomes it can be desirable and usable 1mm or less at less than 0.5mm. it -- a liquid crystal display component -- thin-shape-izing -- and it is lightweight-ized.

[0032] In the elevated-temperature shelf test, it was few, and as for the above-mentioned resin substrate for liquid crystal display components, whenever [coloring] was transparent, and tough.

[0033] In addition, in this invention, the transparency of a substrate is a value defined below. By measurement of a spectrophotometer, light transmittance with a wavelength of 600nm says 80% or more preferably 60% or more in a substrate with a thickness of 0.4mm.

[0034]

[Effect of the Invention] Also for elevated-temperature hardening, the resin substrate for liquid crystal display components of this invention is CO2. There is no generating and it is a short time, and since a transparent and colorless epoxy resin hardening object can be acquired, when manufacturing a product with this hardening object, it excels in productivity very much.

Moreover, although it is common to form the transparence electric conduction film with a conventional method, and to consider as an electrode substrate as for the transparence epoxy resin substrate obtained by this invention, image quality equivalent to the case of the conventional glass substrate is acquired, and as compared with the liquid crystal display component of a glass substrate, it is excellent [the liquid crystal display component produced from this electrode substrate] in shock resistance while being able to perform about 60% of lightweight-ization. In addition, the epoxy resin constituent used by this invention can also be used for the coating agent for others and optics, the adhesives for optics, common adhesives, an OPTO semiconductor device sealing agent, etc. like the above. [substrate / for liquid crystal display components / resin]

[0035]

[Example] Hereafter, this invention is explained using an example.

Casting of the constituent of combination shown in examples 1-3 and the example of a comparison [Table 1] was carried out to the mold, heat curing was performed for 30 minutes at

THIS PAGE BLANK (USPTO)

190 degrees C, and the transparence resin substrate for liquid crystal display components with a thickness of 0.4mm was obtained. Since alcohol is contained, the constituent of examples 1-3 is CO₂ at the time of hardening. Although the substrate with the beautiful appearance which there is no generating and does not contain air bubbles was obtained, foaming of CO₂ arose in the example of a comparison, and a substrate was impractical including many air bubbles.

[0036] Moreover, it is CO₂ about the constituent of the example of a comparison. It was required for at least 3 hours until it needed to make it harden below 120 degrees C and the hardening reaction was completed in that case, in order to make it harden without causing foaming.

[0037]

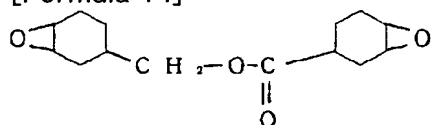
[Table 1]

〔重量部〕	実施例および比較例			
	実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例
脂環式エポキシ樹脂	100	100	50	100
トリグリシジルイソシアレート			50	
メチルヘキサヒドロ無水フタル酸	120	120	120	120
テトラ- <i>n</i> -ブチルホスホニウム- <i>o</i> , <i>o</i> -ジエチルホスホジチオエート	1	1	1	1
グリセリン	2		2	
エナレングリコール		2		
T _g (°C)	185	175	185	—
光透過率 (%) 600nm 厚み0.4mm	92	92	93	—

As shown in [Table 1], since T_g is high, also in case the transparence resin substrate with which examples 1-3 were acquired vapor-deposits the ITO transparent electrode film, a substrate does not carry out heat deformation of it. Moreover, an example 1 and an example 3 have a high glass transition temperature (T_g) of a hardening object as compared with an example 2. This is because the glycerol was used as alcohol.

[0038] Moreover, the [—izing 14] shown below as cycloaliphatic epoxy resin in an example was used.

[Formula 14]



In addition, glass transition temperature (T_g) was measured by the programming rate of 2 degrees C / min with the apparatus for thermomechanical analysis (TMA), and light transmittance measured with the spectrophotometer.

[Translation done.]

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-337408

(43) 公開日 平成6年(1994)12月6日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 2 F 1/1333	5 0 0	9017-2K		
// C 0 8 G 59/42	N H Y			

審査請求 未請求 請求項の数5 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平5-128863

(22) 出願日 平成5年(1993)5月31日

(71) 出願人 000003964

日東電工株式会社

大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号

(72) 発明者 青木 豊

大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東
電工株式会社内

(72) 発明者 山口 美穂

大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東
電工株式会社内

(72) 発明者 嶋田 克実

大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東
電工株式会社内

(54) 【発明の名称】 液晶表示素子用透明樹脂基板

(57) 【要約】

【目的】 酸無水物系硬化剤を用いてエポキシ樹脂を高
温硬化させても、 CO_2 が発生せず、高生産性であり、
しかも軽量で耐熱性のある液晶表示素子用透明樹脂基板
を提供するものである。

【構成】 この発明の液晶表示素子用透明樹脂基板は、
エポキシ樹脂、酸無水物系硬化剤、アルコールおよび硬
化触媒を含む構成をとる。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 下記の (A) ~ (D) 成分を含むエポキシ樹脂組成物を硬化して得られる硬化体よりなる液晶表示素子用透明樹脂基板。

- (A) エポキシ樹脂。
- (B) 酸無水物系硬化剤。
- (C) アルコール。
- (D) 硬化触媒。

【請求項 2】 アルコールが多価アルコールである請求項 1 記載の液晶表示素子用透明樹脂基板。

【請求項 3】 アルコールがグリセリンである請求項 1 記載の液晶表示素子用透明樹脂基板。

【請求項 4】 エポキシ樹脂として脂環式エポキシ樹脂およびトリグリシジルイソシアヌレートより選ばれる少なくとも一種を用いる請求項 1 ~ 請求項 3 いずれか記載の液晶表示素子用透明樹脂基板。

【請求項 5】 ガラス転移点 T_g が 150°C 以上であり光透過率が 80% 以上である液晶表示素子用透明樹脂基板。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、高温速硬化可能な、すなわち高温硬化が短時間で達成可能、且つ透明硬化物を与えるエポキシ樹脂組成物を硬化して得られる液晶表示素子用透明樹脂基板に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 液晶表示素子用透明基板には耐熱性、耐薬品性、表面硬度、光学的等方性および低吸水性などが要求されるため、従来、ガラス基板が用いられている。しかしながら、ガラスは割れやすく、重いという欠点がある。この欠点を改良するため薄型で且つ軽量の透明樹脂基板が提案されているが、従来の透明樹脂基板を用いても液晶表示素子製造工程における ITO 電極膜蒸着での熱雰囲気能耐えがたいという欠点を有している。そのため、耐熱性に優れる透明樹脂基板が強く要望されている。

【0003】 透明樹脂基板は、例えば、特開昭 63-144041、特開平 2-169620、特開平 3-161716 に提案されている。

【0004】 しかしながら、このようなエポキシ樹脂基板は耐熱性という点は改善されても硬化樹脂の強度が弱かったりする。従って、十分な機械的強度を得るために、エポキシ樹脂基板の厚みが、 0.5mm 以上必要であり、液晶表示素子の薄型化、軽量化にとっては好ましくない。また熱による黄変が生じやすいといった欠点も有する。

【0005】 さらに、酸無水物系硬化剤を用いてエポキ

シ樹脂を高温硬化 (約 130°C 以上) した場合、 CO_2 が発生し、得られる液晶表示素子用樹脂基板の外観および物性が著しく低下するという欠点を有する。

【0006】 従って、酸無水物系硬化剤を用いて、無色透明の液晶表示素子用樹脂基板を得るためには、比較的低温で硬化する必要がある、長時間を要する。そのため、その液晶表示素子用樹脂基板を用いて製品を製造する場合、生産性が低いという問題がある。

【0007】 そこで、酸無水物系硬化剤を用いて高温硬化させても、 CO_2 が発生せずに、短時間で液晶表示素子用樹脂基板を得ることが望まれている。

【0008】 この発明は、このような事情に鑑みなされたもので、高生産性であり、軽量で耐熱性のある液晶表示素子用透明樹脂基板の提供をその目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】 上記の目的を達成するため、この発明の液晶表示素子用透明樹脂基板は、下記の (A) ~ (D) 成分を含むエポキシ樹脂組成物を硬化して得られる。

- (A) エポキシ樹脂。
- (B) 酸無水物系硬化剤。
- (C) アルコール。
- (D) 硬化触媒。

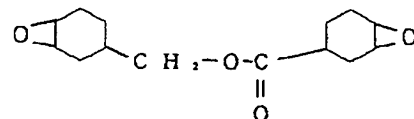
【0010】 (A) 成分のエポキシ樹脂としては、ビスフェノール型エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂または多官能エポキシ樹脂など特に限定しないが、脂環式エポキシ樹脂あるいは多官能エポキシ樹脂が好ましい。上記エポキシ樹脂は一般的に通常、エポキシ当量 $100 \sim 1000$ 、軟化点 120°C 以下のものが用いられる。

【0011】 上記エポキシ樹脂は、二種以上を併用しても良い。例えば、トリグリシジルイソシアヌレートと脂環式エポキシ樹脂を併用する場合、混合比率は特に限定しないが、重合割合で $95/5 \sim 5/95$ が好ましい。

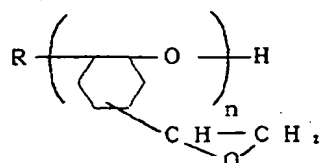
【0012】 上記脂環式エポキシ樹脂としては、下記の構造式〔化 1〕~〔化 7〕、多官能エポキシ樹脂としては、トリグリシジルイソシアヌレート〔化 8〕が挙げられる。脂環式エポキシ樹脂としては特に〔化 1〕が好ましい。

【0013】

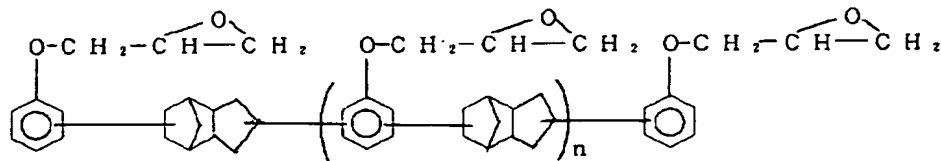
〔化 1〕



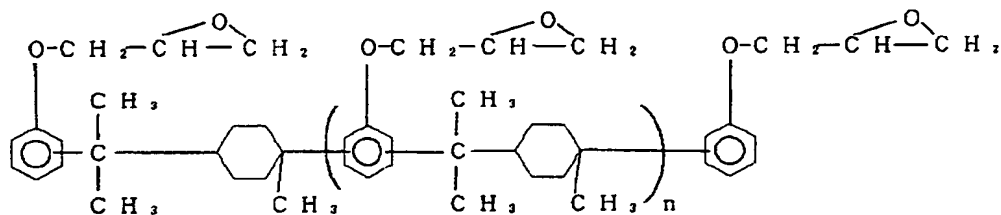
〔化 2〕



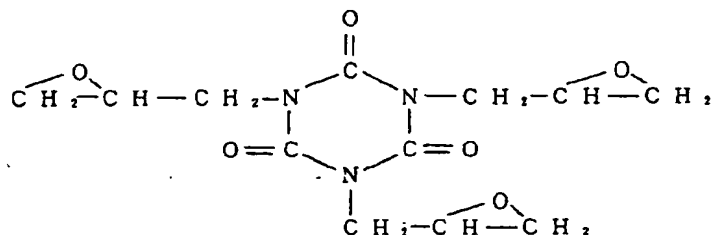
Rはアルキル基またはトリメチロール
プロパン残基。
nは1~20の整数。



α は $0 \sim 5$ の整数。



n は $0 \sim 5$ の整数。



【0014】（Ｂ）成分の酸無水物系の硬化剤としては、好ましくはヘキサヒドロ無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸およびメチルテトラヒドロ無水フタル酸などの無色ないし淡黄色の酸無水物が挙げられる。その他としては、無水フタル酸、3, 6-エンドメチレンテトラヒドロ無水フタル

酸、無水コハク酸および無水マレイン酸などが挙げられる。酸無水物系硬化剤の配合量は、上記エポキシ樹脂の1当量に対して、0.5～1.3当量の範囲に設定することが好ましい。

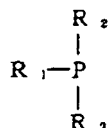
【0015】上記（C）成分のアルコールとしては、一価あるいは二価以上の多価アルコールでも良く特に限定

しない。例えば、一価アルコールとしては、メチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール、ブチルアルコール、フェノール、ベンジルアルコールおよびアリルアルコールなど、二価アルコールとしては、エチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ヒドロキノン、カテコールおよびレゾルシンなどが、三価以上の多価アルコールとしてはグリセリン、ピロガロール、ベンチットおよびヘキシットなどが挙げられる。特に、多価アルコール、例えばグリセリンが好ましい。

【0016】上記アルコールの分子量の範囲は32～200が好適である。また、アルコールの添加量はエポキシ樹脂、酸無水物系硬化剤および硬化触媒の総量に対して、0.1～10重量%が好ましく、特に0.5～5重量%が好ましい。

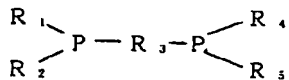
【0017】(D)成分の硬化触媒としては、三級アミン、四級アンモニウム塩、イミダゾール化合物、ホウ素化合物およびリン系化合物等が挙げられる。

【0018】具体的には、三級アミンとしては、トリエタノールアミン、テトラメチルヘキサジアミン、トリエチレンジアミン、ジメチルアニリン、ジメチルアミノエタノール、ジエチルアミノエタノール、2, 4, 6-トリス(ジメチルアミノメチル)フェノール、N, N'-ジメチルピペラジン、ピリジン、ピコリン、1, 8-ジ



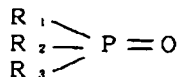
(但し、式中 R_1 、 R_2 および R_3 はそれぞれ独立に炭素数1～16の1価の炭化水素基を表す。)

具体的にはトリエチルホスフィン、トリーn-プロピルホスフィン、トリーn-ブチルホスフィン、トリーn-ヘキシルホスフィン、トリーn-オクチルホスフィン、トリシクロヘキシルホスフィン、トリベンジルホスフィ



(但し、式中 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 および R_5 はそれぞれ独立に炭素数1～16の1価の炭化水素基を表す。)

具体的には、ビスジフェニルホスフィノエタン、ビスジフェニルホスフィノブタンあるいはトリス(3-ヒドロキシプロピル)ホスフィンなどのヒドロキシアルキルホスフィンなどが挙げられる。



(但し、式中 R_1 、 R_2 および R_3 はそれぞれ独立に炭素数1～16の1価の炭化水素基を表す。)

具体的には、トリエチルホスフィンオキシサイド、トリーn-プロピルホスフィンオキシサイド、トリーn-ブチル

アザーピシクロ(5, 4, 0)ウンデセン-7、ベンジルジメチルアミンおよび2-(ジメチルアミノ)メチルフェノールなどが挙げられる。

【0019】四級アンモニウム塩としてはドデシルトリメチルアンモニウムクロライド、セチルトリメチルアンモニウムクロライド、ベンジルジメチルテトラデシルアンモニウムクロライドおよびステアリルトリメチルアンモニウムクロライドなどが挙げられる。

【0020】イミダゾール化合物としては、2-メチルイミダゾール、2-ウンデシルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、2-エチルイミダゾール、1-ベンジル-2-メチルイミダゾールおよび1-シアノエチル-2-ウンデシルイミダゾールなどが挙げられる。

【0021】ホウ素化合物としては、テトラフェニルボロン塩類、例えば、トリエチレンアミンテトラフェニルボレートおよびN-メチルモルホリンテトラフェニルボレートなどが挙げられる。

【0022】リン系化合物としては、アルキルホスフィン類、ホスフィンオキシサイド類およびホスホニウム塩類などが挙げられる。

【0023】アルキルホスフィン類としては、一般式【化9】で示されるものである。

【化9】

ン、トリフェニルホスフィンおよびトリーp-トリルホスフィン等が挙げられる。あるいは一般式【化10】で示されるものである。

【化10】

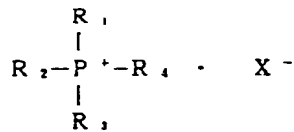
【0024】ホスフィンオキシサイド類としては、一般式【化11】で示されるものである。

【化11】

ホスフィンオキシサイド、トリーn-ヘキシルホスフィンオキシサイド、トリーn-オクチルホスフィンオキシサイ

7

ド、トリフェニルホスフィンオキシサイドあるいはトリス(3-ヒドロキシプロピル)ホスフィンオキシサイドなどのヒドロキシアルキルホスフィンオキシサイドなどが挙げられる。



(但し、式中 R_1 、 R_2 、 R_3 および R_4 は、それぞれ独立に炭素数1～16の1価の炭化水素基を、 X はハロゲン原子、ジアルキルホスホロジチオエート、サルフェートまたはボレートを表す。)

具体的にはテトラエチルエチルホスホニウムブロマイド、トリエチルベンジルホスホニウムクロライド、テトラ- n -ブチルホスホニウムブロマイド、テトラ- n -ブチルホスホニウムクロライド、テトラ- n -ブチルホスホニウムヨーダイド、トリ- n -ブチルメチルホスホニウムヨーダイド、トリ- n -ブチルオクチルホスホニウムブロマイド、トリ- n -ブチルヘキサデシルホスホニウムブロマイド、トリ- n -ブチルアリルホスホニウムブロマイド、トリ- n -ブチルベンジルホスホニウムクロライド、テトラフェニルホスホニウムブロマイド、テトラ- n -ブチルホスホニウム- o 、 o -ジエチルホスホロジチオエート、トリ- n -オクチルエチルホスホニウムブロマイド、テトラキス(ヒドロキシメチル)ホ

8

【0025】ホスホニウム塩類としては、一般式〔化12〕で示されるものである。

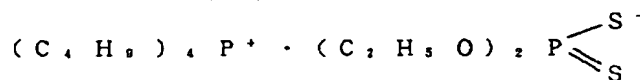
〔化12〕

スホニウムサルフェート、エチルトリフェニルホスホニウムブロマイド、テトラフェニルホスホニウムテトラフェニルボレートまたはトリフェニルホスホニウムトリフェニルボレートが挙げられる。

【0026】その他のリン系硬化触媒としては、ビスジフェニルホスフィノフェロセン、トリ- n -ブチルホスフィンサルファイドが挙げられる。

【0027】リン系硬化触媒として、好ましくは、上記ホスホニウム塩類が良く、特にテトラ- n -ブチルホスホニウム- o 、 o -ジエチルホスホロジチオエート〔化13〕が好ましい。

〔化13〕



【0028】また、上記硬化触媒の配合量は、酸無水物系硬化剤100重量部に対して、0.2～10重量部が好ましく、さらに好ましくは、0.5～4重量部である。

【0029】なお、本発明に用いるエポキシ樹脂組成物は、一般的に(A)～(D)成分を、常法により同時配合で作製されるが、上記(A)～(D)成分以外に必要に応じて染料、変色剤、変色防止剤、老化防止剤、離型剤および反応性ないし非反応性の希釈剤など透明性を損なわない範囲で添加剤を適宜配合することができる。

【0030】上記(A)～(D)成分を含むエポキシ樹脂組成物を硬化して、基板にする方法としては注型、トランスファー成形、流延、射出成形、ロール塗工、キャストニングおよび反応射出成形(RIM)など公知の成形方法が挙げられる。

【0031】また液晶表示用透明樹脂基板は、耐熱性が必要であるため、Tgが150℃、好ましくは180℃以上になるよう前記エポキシ樹脂、アルコール、酸無水物系硬化剤および硬化触媒の種類を任意に選択して組成物として、これを硬化することにより得ることができる。この系では、十分な強度を有するため基板の厚みは1mm以下、好ましくは0.5mm未満での使用が可能

となる。それによって、液晶表示素子は薄型化および軽量化される。

【0032】上記液晶表示素子用樹脂基板は、高温放置試験において着色度が少なく、透明で強靱であった。

【0033】なお、本発明において基板の透明性とは以下に定義される値である。分光光度計の測定により、厚さ0.4mmの基板において、600nmの波長の光透過率が60%以上、好ましくは80%以上をいう。

【0034】

【発明の効果】本発明の液晶表示素子用樹脂基板は、高温硬化でもCO₂の発生がなく、短時間で、無色透明のエポキシ樹脂硬化体を得ることができるので、この硬化体で製品を製造する場合、生産性に非常に優れる。また、本発明により得られた透明エポキシ樹脂基板は常法により透明導電膜を形成して電極基板とするのが一般的であるが、この電極基板より作製した液晶表示素子は、従来のガラス基板の場合と同等の画質が得られ、ガラス基板の液晶表示素子に比較して、約60%の軽量化ができるとともに耐衝撃性に優れている。なお、本発明で用いたエポキシ樹脂組成物は前記の如く液晶表示素子用樹脂基板のほか、光学用コーティング剤、光学用接着剤、一般接着剤および光半導体素子封止材などに利用するこ

ともできる。

【0035】

【実施例】以下、実施例を用いて本発明を説明する。

実施例1～3および比較例

〔表1〕に示した配合の組成物を型に注型し、190℃で30分間、熱硬化を行い、厚み0.4mmの液晶表示素子用透明樹脂基板を得た。実施例1～3の組成物はアルコールを含有しているため、硬化時にCO₂の発生がなく、気泡を含まない外観がきれいな基板が得られた

が、比較例ではCO₂の発泡が生じ、基板は多くの気泡を含み実用性が全くなかった。

【0036】また、比較例の組成物を、CO₂の発泡を起こさずに硬化させるためには、120℃以下で硬化させる必要があり、その場合、硬化反応が終了するまで、少なくとも3時間必要であった。

【0037】

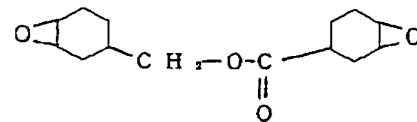
〔表1〕

〔重量部〕	実施例および比較例			
	実施例1	実施例2	実施例3	比較例
脂環式エポキシ樹脂	100	100	50	100
トリグリシジルイソシアレート			50	
メチルヘキサヒドロ無水フタル酸	120	120	120	120
ナトラ- α -ブチルホスホニウム- α , α -ジエチルホスホロジチオエート	1	1	1	1
グリセリン	2		2	
エチレングリコール		2		
Tg (℃)	185	175	185	—
光透過率 (%) 600nm 厚み0.4mm	92	92	93	—

実施例1～3の得られた透明樹脂基板は〔表1〕に示したように、Tgが高いため、ITO透明電極膜を蒸着する際にも、基板が熱変形しない。また、実施例1および実施例3は実施例2に比較して、硬化体のガラス転移温度(Tg)が高い。これは、アルコールとしてグリセリンを使用したことによる。

【0038】また実施例中の脂環式エポキシ樹脂としては下記に示す〔化14〕を用いた。

【化14】



なおガラス転移温度(Tg)は、熱機械分析装置(TMA)により昇温速度2℃/minで測定し、光透過率は分光光度計により測定を行った。